

SU248687

Publication Title:

No title available

Abstract:

Abstract not available for SU248687 Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
Совета Министров СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И САНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 248687

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 20.11.67(21) 1198693/23-4

с присоединением заявки № 1209796/23-4

1209797/23-4 и 1210812/23-4

(23) Приоритет -

(43) Опубликовано 25.03.76. Бюллетень № 11

(53) УДК
547.826.1.07
(088.8)

(45) Дата опубликования описания 22.04.76

2

(51) М. Кл.
С 07 D 295/00

(72) Авторы
изобретения

А. Г. Махсумов, А. Сафаев, А. Ф. Трифонова, Ш. У. Абдуллаев,
М. А. Коршунов и Ф. Н. Боднарюк

(71) Заявитель

Среднеазиатский научно-исследовательский институт
нефтеперерабатывающей промышленности

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 4-[N-ПИПЕРИДИН
(МОРФОЛИН)]-БУТИН-2-КАРБОНОВЫХ
КИСЛОТ

1

Изобретение относится к области получения соединений, которые могут найти применение в качестве физиологически-активных веществ, а также в качестве мономеров для получения различных полимеров и сополимеров.

Предлагаемый способ получения производных 4-[N-пиперидин (морфолин)]-бутин-2-карбоновых кислот заключается в том, что пропаргиловый или дипропаргиловый эфир карбоновой кислоты подвергают взаимодействию с параформом и пиперидином (морфолином) или их алкилпроизводными в присутствии ацетата меди в среде органического растворителя с последующим выделением целевого продукта известным способом.

Пример 1. Получение бис-(N-пиперидинобутин-2-карбокси)-терефталата.

В колбу, снабженную обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, помещают 1,6 г парафина, 3,5 мл (0,036 моль) пиперидина, 4,46 г (0,018 моль) дипропаргилового эфира терефталевой кислоты, 0,2 г уксуснокислой меди в качестве катализатора и 60 мл диоксана (растворитель). Смесь на-

гревают при 95-98°С на водяной бане в течение 6-7 час, затем вливают в смесь льда и разбавленной соляной кислоты (5%) и экстрагируют эфиrom.

Водно-кислый слой подщелачивают 25%-ным аммиаком, вещество извлекают эфиrom. Собранный эфирный слой сушат над прокаленным поташом, выпаривают растворитель, остаток перекристаллизовывают из петролейного эфира.

Выход 5,0 г (65% от теории).

Найдено, %: C 71,15, 71,22; H 7,20
7,14; N 6,09, 6,18; C₂₈H₃₂N₂O₄.

Вычислено, %: C 71,56; H 7,33;
N 6,42.

Полученный бис-(N-пиперидинобутин-2-карбокси)-терефталат имеет т. пл. 50-52°С.

Структура вещества доказана спектральным методом.

Пример 2. Получение бис-(N-морфолинобутин-2-карбокси)-терефталата.

В условиях, указанных в примере 1, из 1,6 г парафина, 3,0 мл морфолина, 4,46 г

20

25

дипропаргилового эфира терефталевой кислоты, 0,2 г уксуснокислой меди и 50 мл диоксана в качестве растворителя получают продукт с выходом 5,4 г (69,0% от теории) с т. пл. 102–104° С (из петролейного эфира).

П р и м е р 3. Получение бис-(N–2–метил, 3–метил, 4–метилпиперидинобутин–2–карбокси)–терефталата

В условиях, указанных в примере 1, получают бис-(N–2–метил, 3–метил, 4–метилпиперидинобутин–2–карбокси)–терефталата.

П р и м е р 4. Получение 4–(N–пиперидин)–бутил–2–метакрилата.

В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, нагревают в течение 7 час при 85–90° С смесь 4,5 г (0,15 моль) параформа, 10,2 г (0,12 моль) пиперидина, 12,4 г (0,1 моль) пропаргилового эфира метакриловой кислоты, 0,7 г ацетата меди и 80 мл диоксана.

После охлаждения к реакционной массе добавляют 50 мл воды. Смесь подкисляют 18%–ным раствором соляной кислоты и экстрагируют серным эфиром. Водный слой нейтрализуют 25%–ным водным раствором аммиака, экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки объединяют и сушат над безводным поташом, фильтруют, отгоняют растворитель, перегонкой остатка в вакууме получают жидкость с т. кип. 122° С (3 мм рт. ст.).

Выход целевого продукта 13,96 г (63,2% от теории); n_D^{20} 1,4932; d_4^{20} 1,0085; M_R_{tr} найдено 63,53, вычислено 63,17.

Найдено, %: C 70,86, 70,75; H 8,54, 8,49; N 5,95.

Вычислено, %: C 70,58; H 8,62; N 6,32.

П р и м е р 5. Получение 4–(N–морфолин)–бутил–2–метакрилата.

В прибор, описанный в примере 1, загружают смесь 4,5 г (0,15 моль) параформа, 9,57 г (0,11 моль) морфолина, 12,4 г (0,1 моль) пропаргилового эфира метакриловой кислоты, 0,7 г ацетата меди и 80 мл диоксана.

После обработки и перегонки под вакуумом получают 12,2 г (154,7% от теории) продукта с т. кип. 143° С (5 мм рт. ст.); n_D^{20} 1,4950; d_4^{20} 1,0214; M_R_{tr} найдено 59,06, вычислено 58,55.

Найдено, %: C 64,00, 63,95; H 7,73 7,75; N 6,08, 6,11.

Вычислено, %: C 64,45; H 7,62; N 6,20.

П р и м е р 6. Получение 4–(N–2–метилпиперидин)–бутил–2–акрилата.

В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, нагревают в течение

7,5 час при 85–90° С смесь 4,5 г (0,15 моль) параформа, 11,8 г (0,12 моль) 2–метилпиперидина, 11,01 г (0,1 моль) пропаргилового эфира акриловой кислоты, 0,7 г ацетата меди и 85 мл диоксана.

После охлаждения к смеси добавляют 60 мл воды, подкисляют 18%–ным раствором соляной кислоты и экстрагируют дистилловым эфиром. Водный слой нейтрализуют при охлаждении 25%–ным раствором аммиака и также экстрагируют эфиром.

Эфирные вытяжки объединяют и сушат над безводным поташом, фильтруют, отгоняют растворитель перегонкой остатка в вакууме, получают бесцветную жидкость с т. кип. 117° С (3 мм рт. ст.).

Выход продукта 11,7 г (53,1% от теории).

Найдено, %: C 70,32, 70,29; H 8,32, 8,34; N 7,11, 6,88. $C_{13}H_{19}O_{21}N$.

Вычислено, %: C 70,58; H 8,6; N 6,3.

П р и м е р 7. Получение 4–(N–3–метил–4–метил–и–2–метил–5–этилпиперидил)–бутил–2–акрилата.

В условиях, описанных в примере 1, получают 4–(N–3–метил–4–метил–и–2–метил–5–этилпиперидил)–бутил–2–акрилат. Строение полученных акриловых эфиров ацетиленовых замещенных аминов доказано ИК–спектрами.

П р и м е р 8. Получение 4–(N–пиперидил)–бутил–2–акрилата.

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, помещают 4,5 г (0,15 моль) параформа, 9,0 г (0,12 моль) пиперидина, 11,0 г (0,1 моль) пропаргилового эфира акриловой кислоты, 0,7 г уксуснокислой меди и 80 мл диоксана.

Смесь нагревают на водяной бане в течение 7–7,5 час при 85–90° С. После охлаждения к смеси добавляют около 75 мл воды, подкисляют 18%–ным раствором соляной кислоты и экстрагируют эфиром. Водный кислый слой подщелачивают 25%–ным аммиаком и вновь экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки объединяют и сушат над безводным поташом, фильтруют, отгоняют растворитель перегонкой остатка в вакууме

Получают 11,8 г (57,2% от теории) 4–(N–пиперидил)–бутил–2–акрилата, представляющего собой бесцветную жидкость со слабым запахом, с т. кип. 121–122° С (3,5 мм рт. ст.); n_D^{20} 1,4958; d_4^{20} 1,0275; M_R_{tr} вычислено 58,64, найдено 58,85.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Найдено, %: С 67,46,67,59; Н 8,54, 8,67; N 6,84, 6,73.

C₁₂H₁₇O₂N.

Вычислено, %: С 67,63; Н 8,23, N 6,31.

Строение 4-(N-пиперидил)-бутин-2-акрилата подтверждено ИК- и ЯМР-спектрами.

По указанному способу может быть получен также 4-(N-морфолил)-бутин-2-акрилат.

Способ получения производных 4-(N-пиперидин(морфолин)-бутин-2-карбоновых кислот, отличающиеся тем, что пропаргиловый или дипропаргиловый эфир карбоновой кислоты подвергают взаимодействию с параформом и пиперидином (морфолином) или их алкилпроизводными в присутствии ацетата меди в среде органического растворителя с последующим выделением целевого продукта известным способом.

Составитель И. Бочарова
Редактор Ю. Петрова Техред Н. Андрейчук Корректор Т. Кравченко

Заказ 171

ГНИИПИ Государственного комитета Совета Министров СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ГНИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101